

EA



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 411/12, 411/14, 273/04, 307/82, A01N 43/86</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/09026</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Februar 1999 (25.02.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04821</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. August 1998 (01.08.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 35 196.4 14. August 1997 (14.08.97) DE 197 37 723.8 29. August 1997 (29.08.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GERDES, Peter [DE/DE]; Waldstrasse 75, D-52080 Aachen (DE). GAYER, Herbert [AT/DE]; Sandstrasse 66, D-40789 Monheim (DE). HEINEMANN, Ulrich [DE/DE]; Am Sonnenhang 1, D-42799 Leichlingen (DE). KRÜGER, Bernd-Wieland [DE/DE]; Am Vorend 52, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). MAULER-MACHNIK, Astrid [DE/DE]; Neuenkamper Weg 46a, D-42799 Leichlingen (DE). HÄNSSLER, Gerd [DE/DE]; Am Arenzberg 58a, D-51381 Leverkusen (DE). STENZEL, Klaus [DE/DE]; Seesener Strasse 17, D-40595 Düsseldorf (DE).</p>	<p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOXIMINOMETHYLOXADIAZINES USED AS PESTICIDES</p> <p>(54) Bezeichnung: METHOXIMINOMETHYLOXADIAZINE ALS PESTIZIDE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to new methoximinomethyloxadiazines, two methods for their production, and their use as pesticides. The invention also relates to new intermediary products and a method for their production.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue Methoximinomethyloxadiazine, zwei Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

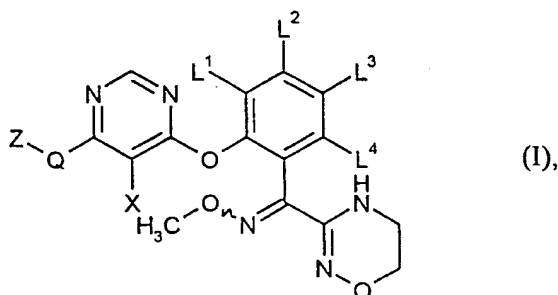
METHOXIMINOMETHYLOXADIAZINE ALS PESTIZIDE

Die Erfindung betrifft neue Methoximinomethyloxadiazine, zwei Verfahren zu ihrer
 5 Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel sowie neue Zwischenprodukte und Verfahren zu deren Herstellung.

Es ist bereits bekannt geworden, daß bestimmte Methoximinomethyloxadiazine fungizide Wirkung aufweisen (WO 96-25406). Die Wirkung dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen
 10 nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden nun die neuen Methoximinomethyloxadiazine der allgemeinen Formel (I) gefunden,

15



in welcher

20 Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

25 X für Halogen steht,

L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl stehen.

5

In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, auch in Verknüpfung mit Heteroatomen, wie beispielsweise in Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino, jeweils geradkettig oder verzweigt.

10

Aryl steht für aromatische, mono oder polycyclische Kohlenwasserstoffringe, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

15

Heterocyclyl steht für gesättigte oder ungesättigte, sowie aromatische, ringförmige Verbindungen, in denen mindestens ein Ringglied ein Heteroatom, d. h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, ist. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Enthält der Ring mehrere Sauerstoffatome, stehen diese nicht benach-

20

bart. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein polycyclisches Ringsystem. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische, aromatische Ringsysteme.

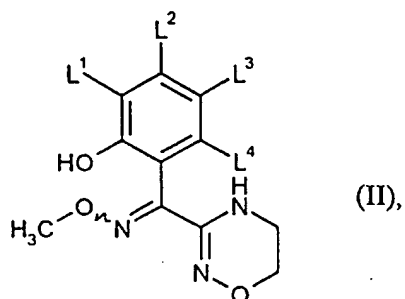
25

Cycloalkyl steht für gesättigte, carbocyclische, ringförmige Verbindungen, die gegebenenfalls mit weiteren carbocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen ein polycyclisches Ringsystem bilden.

30

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen Methoximinomethyloxadiazine der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man

a) 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine der Formel (II),

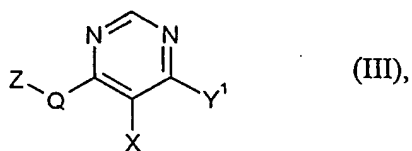


in welcher

5

L^1 , L^2 , L^3 und L^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem substituierten Halogenpyrimidin der allgemeinen Formel (III),



10

in welcher

Z , Q und X die oben angegebenen Bedeutungen haben und

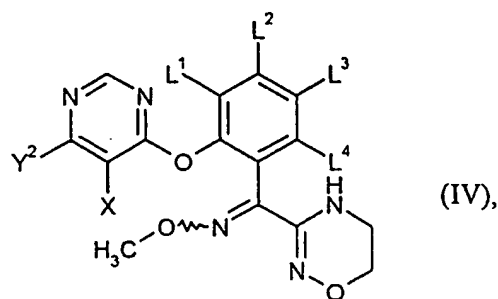
15

Y^1 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt, oder wenn man

20

b) Phenoxyypyrimidine der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

5 X, L¹, L², L³ und L⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y² für Halogen steht,

mit einer Ringverbindung der allgemeinen Formel (V),

10



in welcher

15 Z und Q die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt.

20 Schließlich wurde gefunden, daß die neuen Methoximinomethyloxadiazine der allgemeinen Formel (I) eine sehr starke fungizide Wirkung zeigen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie auch beliebige Mischungen dieser Isomeren, beansprucht.

25

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

- 5 Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen oder Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;
- 10 für gegebenenfalls durch Halogen oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Ringgliedern und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;
- 15 oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:
- 20 Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;
- 25 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;
- 30 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;
- 30 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyl-
oxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder ver-
schiedenen Halogenatomen;

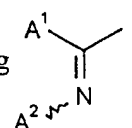
5 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino,

Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl,
Arylalkylaminocarbonyl, Alkenylcarbonyl oder Alkynylcarbonyl, mit 1 bis 6
Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten;

10

Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch
Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils
15 zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit
2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoff-
atomen;

oder eine Gruppierung  , worin

20

A¹ für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder
Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

25 A² für Hydroxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl, Benzyl, Alkoxy,
Alkylamino, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den
jeweiligen Alkylketten steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

- X für Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise für Fluor oder Chlor und insbesondere für Fluor steht und
- 5 L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch 1 bis 5 Halogenatome substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff stehen.
- 10 Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher
- Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl;
- 15 für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Thienyl, Pyridyl, Furyl, Thienylmethyl, Pyridylmethyl oder Furylmethyl;
- oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, wobei die möglichen Substituenten
- 20 vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:
- Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl,
- 25 Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxymethyl,
- Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy,
- Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl,
- 30 Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl,
- Methylaminomethyl, Dimethylaminomethyl,

Vinyl, Allyl, 2-Methylallyl, Propen-1-yl, Crotonyl, Propargyl, Vinyloxy, Allyloxy, 2-Methylallyloxy, Propen-1-yloxy, Crotonyloxy, Propargyloxy;

5 Trifluormethyl, Trifluorethyl,

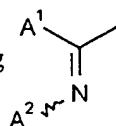
10 Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,

Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino,

15 Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Acryloyl, Propioloyl,

20 Cyclopentyl, Cyclohexyl,

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Propandiyl, Ethylénoxy, Methylendioxy, Ethylendioxy

oder eine Gruppierung , wobei

25

A¹ für Wasserstoff oder Methyl steht und

A² für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl oder Benzyl steht,

30

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor steht und

5 L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Di-
10 fluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, vorzugsweise für Wasserstoff oder Methyl und insbesondere für Wasserstoff stehen.

15 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

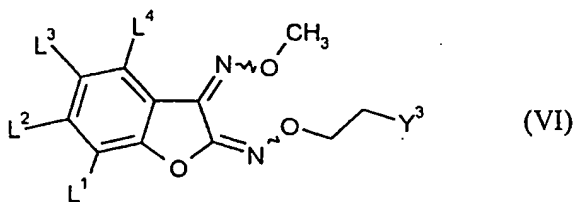
Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten Kombinationen von Resten im
20 einzelnen für diese Reste angegebenen Restedefinitionen werden unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination, beliebig auch durch Restedefinitionen anderer Vorzugsbereiche ersetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoffe be-
25 nötigten 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben L¹, L², L³ und L⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für L¹, L², L³ und L⁴ angegeben wurden.

30

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Sie werden erhalten (Verfahren c), wenn man Benzofurandiondioxime der allgemeinen Formel (VI),



in welcher

10 L^1 , L^2 , L^3 und L^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

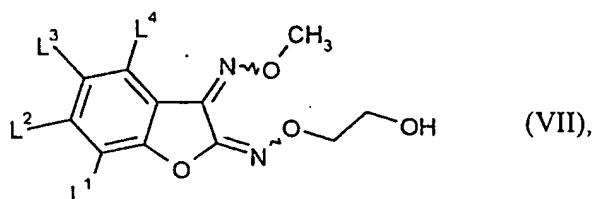
Y^3 für Halogen, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl steht,

mit Ammoniak, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, umgesetzt.

15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) als Ausgangsstoffe benötigten Benzofurandiondioxime sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) haben L^1 , L^2 , L^3 und L^4 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt
20 für L^1 , L^2 , L^3 und L^4 angegeben wurden. Y^3 steht für Halogen, vorzugsweise für Chlor oder Brom, oder für Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl, vorzugsweise für Methylsulfonyl, Benzylsulfonyl oder Tolylsulfonyl.

25 Die Ausgangsstoffe der Formel (VI) sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Sie werden erhalten, wenn man (Verfahren d) Hydroxyethylbenzofurandiondioxime der Formel (VII)



5

in welcher

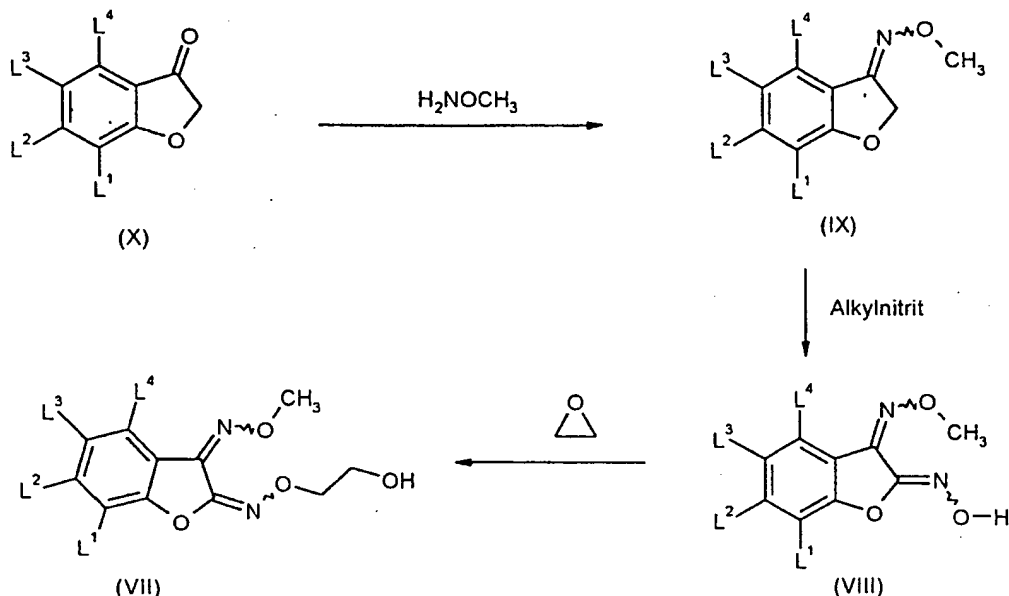
L^1 , L^2 , L^3 und L^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 10 mit einem Alkyl- oder Arylsulfonylchlorid oder einem Halogenierungsmittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, umgesetzt.

15 Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyethylbenzofurandiondioxime sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) haben L^1 , L^2 , L^3 und L^4 vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für L^1 , L^2 , L^3 und L^4 angegeben wurden.

20

Die Ausgangsstoffe der Formel (VII) werden erhalten, wenn man beispielsweise ein gegebenenfalls substituiertes Benzofuranon (X) (vergleiche beispielsweise Chem.Ber., 30 <1897>, 1081) zunächst mit Methoxyamin zu einem Benzofuranonoxim (IX) umsetzt, das Benzofuranonoxim (IX) anschließend mit einem Alkylnitrit nitrosiert und
25 das dabei erhaltene Dioxim (VIII) zuletzt noch mit beispielsweise Oxiran alkyliert (siehe auch die Herstellungsbeispiele):



Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) wird weiterhin ein Alkyl- oder Arylsulfonylchlorid oder ein Halogenierungsmittel benötigt. Als Alkyl- oder Arylsulfonylchlorid kommen vorzugsweise Methyl-, Ethyl-, Phenyl- oder Toluylsulfonylchlorid infrage. Als Halogenierungsmittel kommen alle Reagenzien infrage, die an Kohlenstoff gebundene Hydroxygruppen gegen Halogene austauschen können. Beispielhaft seien genannt: Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid oder Thionylbromid.

10

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrimidine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben Z, Q und X vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Z, Q und X angegeben wurden. Y¹ steht für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

15

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt (vergleiche z. B. DE-A 4340181; Chem.Ber., 90 <1957> 942, 951) und/oder können nach bekannten Methoden herge-

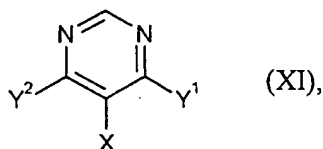
20

stellt werden, beispielsweise durch Umsetzung von den Trihalogenpyrimidinen der Formel (XI) (siehe unten) mit Ringverbindungen der Formel (V) (siehe unten).

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Phenoxypyrimidine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) haben X, L¹, L², L³ und L⁴ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für X, L¹, L², L³ und L⁴ angegeben wurden. Y² steht für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

Die Ausgangsstoffe der Formel (IV) sind neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die Phenoxypyrimidine der allgemeinen Formel (IV) werden erhalten (Verfahren e), wenn man 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine der Formel (II) mit einem Trihalogenpyrimidin der allgemeinen Formel (XI)



20

in welcher

X, Y¹ und Y² gleich oder verschieden sind und jeweils für Halogen stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine der Formel (II)

sind bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) beschrieben worden.

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) als Ausgangsstoffe benötigten Trihalogenpyrimidine sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel (XI) stehen X, Y¹ und Y² für Halogen, vorzugsweise für Fluor oder Chlor.

Die Trihalogenpyrimidine der Formel (XI) sind bekannt und/oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden (vergleiche z. B. Chesterfield et al., J. Chem. Soc., 1955; 3478, 3480).

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Ringverbindungen sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) haben Z und Q vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für Z und Q angegeben wurden.

Die Ringverbindungen der Formel (V) sind bekannte Syntheschemikalien oder können nach einfachen Methoden hergestellt werden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a), b) und e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; oder Sulfone, wie Sulfolan.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petroleumäther, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriämid; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petroleumäther, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriämid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

Die erfindungsgemäßen Verfahren a), b) und e) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -alkoholate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Kalium-tert.-butylat,

Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat.

Das erfindungsgemäße Verfahren d) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Als Katalysatoren für die erfindungsgemäßen Verfahren a), b) und e) eignen sich alle Kupfer(I)-Salze, wie beispielsweise Kupfer(I)-chlorid, Kupfer(I)-bromid oder Kupfer(I)-iodid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a), b) und e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -20°C bis 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen von -10°C bis 80°C.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20°C bis 250°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 50°C bis 150°C.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man

bei Temperaturen von -20°C bis 80°C, vorzugsweise bei Temperaturen von -10°C bis 40°C.

5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazins der Formel (II) im allgemeinen 0,5 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol substituiertes Halogenpyrimidin der Formel (III) ein.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Phenoxypyrimidins der Formel (IV) im allgemeinen 0,5 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol einer Ringverbindung der allgemeinen Formel (V) ein.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol Hydroxyethylbenzofurandiondioxim der Formel (VII) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol Alkyl- bzw. Arylsulfonylchlorid, bzw. Halogenierungsmittel ein.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) setzt man pro Mol des 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazins der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol eines Trihalogenpyrimidins der allgemeinen Formel (XI) ein.

25 Die erfindungsgemäßen Verfahren a), b), d) und e) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren c) wird im allgemeinen unter erhöhtem Druck durchgeführt. Man arbeitet vorzugsweise bei einem Druck zwischen 2 und 100 bar, insbesondere zwischen 3 und 50 bar.

Die Reaktionsdurchführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren (vergleiche auch die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können
5 zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und
10 Deuteromycetes einsetzen.

Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

15 Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;
Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;
20 Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;
Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder Pseudoperonospora cubensis;
25 Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;
Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;
Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;
Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
30 Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;
Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;
Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea

- (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus
(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);
Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;
5 Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;
Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;
Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;
Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;
10 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;
Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;
Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;
Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;
15 Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;
Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;
Pseudocercospora-Arten, wie beispielsweise Pseudocercospora herpotrichoides.
- Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzen-
20 krankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen
Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.
- Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur
Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Leptosphaeria-,
25 Puccinia- oder Fusarium-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau,
wie beispielsweise gegen Venturia-, Sphaerotheca- oder Plasmopara-Arten, oder von
Reiskrankheiten, wie beispielsweise gegen Pyricularia-Arten, einsetzen.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie
30 sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyäthylen-Fettsäureester, Polyoxyäthylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylaryl-polyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Aryl-

sulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

20 Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselfungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

25 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

30

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

5

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

10

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

15

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluamid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

20

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

25

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Aluminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecycloz,

Guazatin,

30

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

- Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,
- 5 Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfer-naphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,
- Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipirim, Mepronil, Metalaxyl,
- 10 Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,
- Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,
- 15 Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiiin,
- Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon,
- 20 Pyroxyfur,
- Quinconazol, Quintozen (PCNB),
- Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,
- 25 Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,
- 30 Uniconazol,
- Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

- Zarilamid, Zineb, Ziram sowie
 Dagger G,
 OK-8705,
 OK-8801,
- 5 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-
 1-ethanol,
- 10 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
 (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-
 isopropylester
 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
- 15 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
- 20 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropanocarboxamid,
 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
- 25 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- β -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-
 methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
- 30 2-Aminobutan,
 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,

- 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
2-Phenylphenol(OPP),
3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
5 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
10 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
8-Hydroxychinolinsulfat,
9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
15 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-
hydrochlorid,
Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
Kaliumhydrogencarbonat,
Methantetrathiol-Natriumsalz,
20 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
25 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
30 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
5 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Oc-
10 thilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam,
Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

15 Abamectin, Acephat, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Alphamethrin, Amitraz,
Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus thuringiensis, 4-Bromo-2-(4-chlorphenyl)-1-(ethoxymethyl)-5-(trifluoromethyl)-
1H-pyrrole-3-carbonitrile, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Betacyfluthrin, Bifenthrin,
20 BPMC, Brofenprox, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butocarboxim,
Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb,
Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, N-[(6-
25 Chloro-3-pyridinyl)-methyl]-N'-cyano-N-methyl-ethanimidamide, Chlorpyrifos, Chlor-
pyrifos M, Cis-Resmethrin, Clocythrin, Clofentezin, Cyanophos, Cycloprothrin, Cyfluthrin,
Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazin,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,
30 Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicliphos, Dicrotophos, Diethion, Diflubenzuron, Dimethoat,
Dimethylvinphos, Dioxathion, Disulfoton,

- Edifenphos, Enamectin, Esfenvalerat, Ethiofencarb, Ethion, Ethofenprox, Ethoprophos, Etrimphos,
- 5 Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatinoxid, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocab, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyroximat, Fenthion, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flucycloxuron, Flucythrnat, Flufenoxuron, Flufenprox, Fluvalinate, Fonophos, Formothion, Fosthiazat, Fubfenprox, Furathiocab,
- 10 HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,
- Imidaclopid, Iprobenfos, Isazophos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,
- Lamda-cyhalothrin, Lufenuron,
- 15 Malathion, Mecarbam, Mevinphos, Mesulfenphos, Metaldehyd, Methacrifos, Methamido-phos, Methidathion, Methiocab, Methomyl, Metolcarb, Milbemectin, Monocrotophos, Moxidectin,
- 20 Naled, NC 184, Nitenpyram
- Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M, Oxydeprofos,
- Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalon, Phosmet, Phos-phamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos M, Pirimiphos A, Profenophos, Promecarb, Propaphos, Propoxur, Prothiophos, Prothoat, Pymetrozin, Pyrachlophos, Pyridaphenthion, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyrimidifen, Pyriproxifen,
- 25 Quinalphos,
- 30 Salithion, Sebufos, Silafluofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiafenox, Thiodicarb, Thiofanox, Thiomethon, Thionazin, Thuringiensin, Tralomethrin, Triarathen, Triazophos, Triazuron, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

5

Vamidotion, XMC, Xylylcarb, Zetamethrin.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

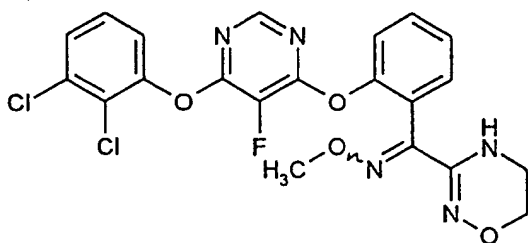
10

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

15

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

20
25

Herstellungsbeispiele:**Beispiel 1**

5

Verfahren b

Zu einer Lösung von 0,7 g (2 mMol) 3-{1-[2-(4,5-Difluorpyrimid-6-yloxy)-phenyl]-1-(methoximino)-methyl}-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin in 30 ml Acetonitril werden bei 20°C zunächst 0,33 g (2 mMol) 2,3-Dichlorphenol und anschließend 0,33 g (2,4 mMol) Kaliumcarbonat gegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, abfiltriert, in 150 ml Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Zum Schluß wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingeeengt, wobei ein zähes Öl zurückbleibt, das langsam kristallisiert. Man erhält 0,9 g (91,8 % der Theorie) 3-{1-[2-(4-<2,3-Dichlorphenoxy>-5-fluorpyrimid-6-yloxy)-phenyl]-1-(methoximino)-methyl}-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin.

15

HPLC: logP : 3,45.

20

Analog Beispiel (1), sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren a) und b), erhält man auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I-a):

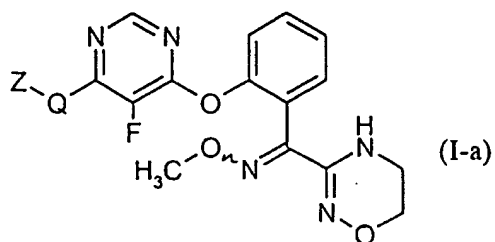


Tabelle 1:

Beispiel	Q	Z	logP*
2	O	3-Chlor-2-methylphenyl	3,52
3	O	2-Chlorphenyl	3,02
4	O	2,3-Dimethylphenyl	3,29
5	O	3-Chlorphenyl	3,23
6	O	4-Chlorphenyl	3,23
7	O	2-Ethenylphenyl	3,38
8	O	2-Tolyl	3,01
9	O	2-Bromphenyl	3,08
10	O	2-Fluorphenyl	2,85
11	O	2-Ethylphenyl	3,32
12	O	3-(t-Butyl)phenyl	3,96
13	O	2-(i-Propyl)phenyl	3,59
14	O	2-Methoxyphenyl	2,70
15	O	2,4-Dimethylphenyl	3,38
16	O	2,5-Dimethylphenyl	3,35
17	O	2-Cyclopentylphenyl	4,01
18	O	2-Chlor-5-methylphenyl	3,35
19	O	2,6-Dimethylphenyl	3,29
20	O	3-Tolyl	3,10
21	O	4-Tolyl	3,08
22	O	2-(t-Butyl)phenyl	3,84

Tabelle 1:

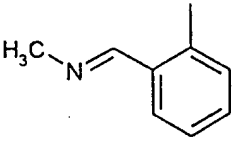
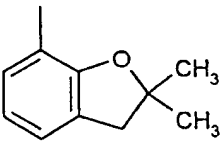
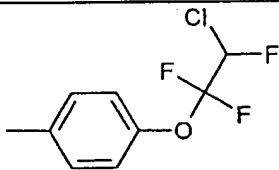
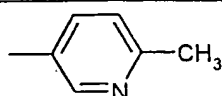
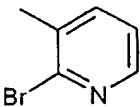
Beispiel	Q	Z	logP*
23	O	3-Methoxyphenyl	2,80
24	O	3-Trifluormethylphenyl	3,39
25	O	4-Trifluormethoxyphenyl	3,54
26	O	2-Chlor-4-trifluormethylphenyl	3,76
27	O	2-Chlor-4-trifluormethoxyphenyl	3,86
28	O		
29	O	2-Cyanophenyl	2,56
30	O	2-Methyl-4-trifluormethoxyphenyl	3,80
31	O		3,30
32	O	4-Trifluormethylthiophenyl	3,84
33	O		3,56
34	O	Phenyl	2,76
35	O		1,58
36	O		2,43
37	O	3-Pyridyl	1,73

Tabelle 1:

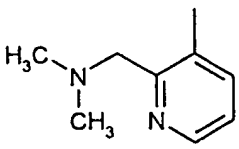
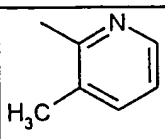
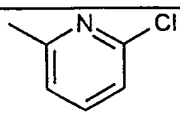
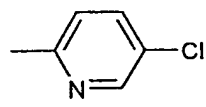
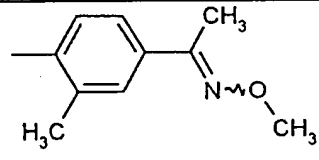
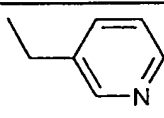
Beispiel	Q	Z	logP*
38	O		
39	O		
40	O		2,62
41	O		2,65
42	O		3,56
43	O	Benzyl	
44	O	3-Methylbenzyl	
45	O	2-Chlorbenzyl	2,8
46	O	3-Chlorbenzyl	3,44
47	O		
48	S	Phenyl	3,07 / 3,10
49	S	4-Bromphenyl	3,69
50	S	4-Chlorphenyl	3,57
51	S	4-Tolyl	3,45
52	S	3-Bromphenyl	3,66
53	S	3-Chlorphenyl	3,56
54	S	2-Chlorphenyl	

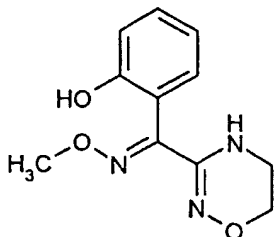
Tabelle 1:

Beispiel	Q	Z	logP*
55	S	2,4-Dichlor-3-trifluormethylphenyl	4,30
56	S	4-Chlor-3-trifluormethylphenyl	
57	S	Cyclohexyl	4,01
58	S	Benzyl	3,42
59	O	2-Chlor-3-methylphenyl	3,34
60	O	2-Ethylthiomethylphenyl	3,40
61	O	2-Methoxymethylphenyl	2,74
62	O	2-Ethoxymethylphenyl	3,04
63	O	2-Methylthiophenyl	2,95
64	O	2-Ethylthiophenyl	3,26

*) Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wäßrige Phosphorsäure)

Herstellung der Ausgangsstoffe nach Formel (II):**Beispiel (II-1):**

5

**Verfahren c)**

10 1,26g (4 mMol) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-methylsulfonyloxy-ethyl)-oxim]-3-(O-methyl-oxim) werden in 15 ml Methanol in einem Autoklaven vorgelegt. Danach werden 2,5 g (147 mMol) Ammoniak einkondensiert und der Autoklav unter Eigen-

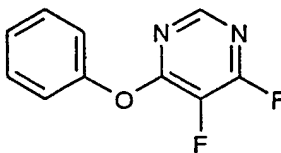
15 druck 16 Stunden lang auf 100 °C erhitzt. Man kühlt auf 20 °C ab, entnimmt das Reaktionsgemisch und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Zum Schluß ver-

15 rührt man den Rückstand mit Wasser, filtriert den erhaltenen weißen Feststoff ab und trocknet über Nacht im Trockenschrank. Es werden 0,9 g (96 % der Theorie) 3-{1-[2-Hydroxyphenyl]-1-(methoximino)-methyl}-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin erhalten.

20 ¹H-NMR: δ = 3,57 (m, 2H); 3,98 (s, 3H); 4,05 (m, 2H) ppm

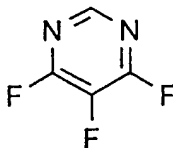
Herstellung von Ausgangsstoffen nach Formel (III)

25 Beispiel (III-1)



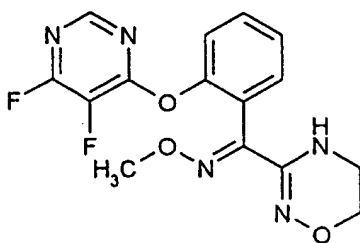
Eine Lösung von 42,4 g (0,45 Mol) Phenol und 50,4 g (0,45 Mol) Kalium-tert.-butylat in 400 ml Tetrahydrofuran tropft man bei 0°C zu einer Lösung von 80 g (0,6 Mol) 4,5,6-Trifluorpyrimidin in 1l Tetrahydrofuran. Nach vollendeter Zugabe rührt man 30 Minuten bei 0°C, gießt dann das Reaktionsgemisch auf Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat, engt im Vakuum ein und verrührt den Rückstand mit tiefsiedendem Petrolether. Man erhält 63,8 g (68,1 % der Theorie) 4-Phenoxy-5,6-difluorpyrimidin vom Schmelzpunkt 65-66°C.

Herstellung des Vorproduktes:



15

Aus einer Mischung von 609 g Kaliumfluorid in 2,3 l Sulfolan werden zur Trocknung 500 ml Flüssigkeit bei 145°C und 20 mbar abdestilliert. Anschließend werden 1054 g 5-Chlor-4,6-difluorpyrimidin (DE-A 3843558) und 25 g Tetraphenylphosphoniumbromid zugegeben, 5 bar Stickstoff aufgedrückt und 24 Stunden bei 240°C gerührt, wobei der Druck bis 11 bar steigt. Die Reaktionsmischung wird auf 80°C gekühlt und entspannt. Nun wird die Mischung bei Normaldruck wieder langsam erhitzt, wobei das Produkt abdestilliert. Hat die Sumpftemperatur 200°C erreicht, wird der Druck auf 150 mbar vermindert, um die Destillation zu beschleunigen und um weiteres Produkt zu erhalten. Insgesamt erhält man 664 g (70,7 % der Theorie) 4,5,6-Trifluorpyrimidin vom Siedepunkt 86 bis 87°C.

Herstellung der Ausgangsstoffe nach Formel (IV):**Beispiel (IV-1):**

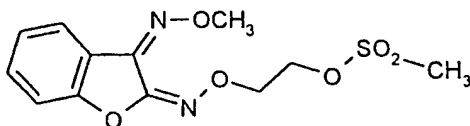
5

Verfahren e)

Zu einer Lösung von 1,2 g (5,1 mMol) 3-{1-[2-Hydroxyphenyl]-1-(methoximino)-
 10 methyl}-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin in 30 ml Acetonitril werden bei 20°C zu-
 nächst 0,7 g (5,1 mMol) 4,5,6-Trifluorpyrimidin und anschließend 1,4 g (10,2 mMol)
 Kaliumcarbonat gegeben. Die Mischung wird über Nacht gerührt, abfiltriert, in 150 ml
 Essigsäureethylester aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Zum Schluß wird die
 organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck einge-
 15engt, wobei ein zähes Öl zurückbleibt, das langsam kristallisiert. Man erhält 1,4 g
 (82 % der Theorie) 3-{1-[2-(4,5-Difluorpyrimidin-6-yloxy)-phenyl]-1-(methoximino)-
 methyl}-5,6-dihydro-4H-1,2,4-oxadiazin.

HPLC: logP: 1,97

20

Herstellung der Ausgangsstoffe nach Formel (VI):**Beispiel (VI-1):**

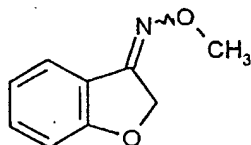
25

3,2 g (0,0135 mol) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-hydroxy-ethyl)-oxim]-3-(O-methyl-oxim) werden in 100 ml Methylenchlorid bei 20°C vorgelegt und mit 1,05 ml (0,0135 mol) Methansulfonylchlorid versetzt. Nach 15 Minuten gibt man unter Eiskühlung bei 10 °C zu diesem Gemisch 5,6 ml (0,0406 mol) Triethylamin. Zum Schluß erwärmt man auf 20°C und rührt 4,5 Stunden nach. Die Reaktionsmischung wird dann in Methyl-t-butylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei vermindertem Druck eingengt. Man erhält 4,0 g (94,2 % der Theorie) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-methylsulfonyloxy-ethyl)-oxim]-3-(O-methyl-oxim) als weißen Feststoff.

HPLC: log P: 2,39

Herstellung von Vorstufen nach Formeln (VII), (VIII) und (IX):

Verbindung (IX-1)

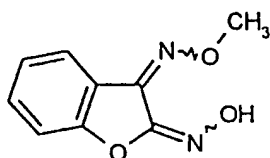


6,7 g (0,05 Mol) Benzofuran-3-on werden mit 4,2 g (0,05 Mol) O-Methylhydroxylamin-Hydrochlorid und 4,1 g (0,05 Mol) Natriumacetat in 50 ml Methanol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab, gießt das Reaktionsgemisch auf Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Man wäscht die organische Phase mit gesättigter, wäßriger Natriumcarbonatlösung. Man trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Man erhält 7,27 g (89,2 % der Theorie) rohes Benzofuran-3-on-O-methyl-oxim. Zur Analyse destilliert man es bei 2 Torr und 70 °C im Kugelrohr. Man erhält ein Öl, das sowohl entsprechend der NMR-Analyse als auch entsprechend der HPLC-Analyse aus zwei Stereoisomeren besteht (79 % Isomer B und 21 % Isomer A).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆/TMS): δ = 3,93 (3H, Isomer B); 3,93 (3H, Isomer A); 5,11 (2H, Isomer A); 5,16 (2H, Isomer B); 7,0-7,07 (2H); 7,39-7,45 (1H); 7,54/7,57 (1H, Isomer B); 7,95-8,02 (1H, Isomer A) ppm.

5

Verbindung (VIII-1)

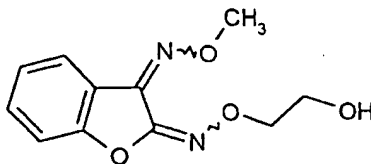


10 3,92 g (0,035 Mol) Kalium-tert.-butylat werden in 40 ml tert.-Butanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 5,7 g (0,035 Mol) Benzofuran-3-on-O-methyl-oxim und 7,2 g (0,07 Mol) tert.-Butylnitrit in 10 ml tert.-Butanol. Man rührt die Mischung zwei Stunden ohne Kühlung und versetzt sie dann mit 20 ml 2N wäßriger Salzsäure. Man filtriert das auskristallisierte Produkt ab, wäscht es mehrmals
15 mit Wasser und trocknet es im Exciccator. Man erhält 3,19 g (47,1 % der Theorie) Benzofuran-2,3-dion-3-(O-methyl-oxim)-2-oxim als Gemisch von zwei Stereoisomeren, bestehend aus 86,33 % Isomer A und 12,98 % Isomer B (HPLC).

¹H-NMR-Spektrum (DMSO-d₆/TMS): δ = 4,10 (3H, Isomer B); 4,11 (3H, Isomer A); 7,21/7,24/7,26 (1H); 7,31/7,34 (1H); 7,51/7,53/7,56 (1H); 7,63/7,65 (1H, Isomer B); 8,02/8,05 (1H, Isomer A); 11,36 (1H, Isomer A); 11,75 (1H, Isomer B) ppm.

20

Verbindung (VII-1)



25

Verfahren b)

In eine Lösung von 192,2 g (1,0 Mol) Benzofuran-2,3-dion-3-(O-methyl-oxim)-2-oxim in 2 l Wasser leitet man innerhalb von 85 Minuten bei 20°C 264,3 g (6,0 Mol) Ethylenoxid ein. Die Lösung wird auf 5°C gekühlt und 70 g (1,06 Mol) Kaliumhydroxidplättchen zugegeben, wobei die Temperatur auf 10°C ansteigt. Es wird noch 165 Minuten ohne weitere Kühlung gerührt, der entstandene Niederschlag abgesaugt, portionsweise mit 500 ml Eiswasser gewaschen und im Vakuumtrockenschrank bei 40°C getrocknet. Man erhält 143,0 g (61 % der Theorie) Benzofuran-2,3-dion-2-[O-(2-hydroxy-ethyl)-oxim]-3-(O-methyl-oxim) als Gemisch von zwei Stereoisomeren.

HPLC: logP = 1,65 (0,5 %); 1,79 (99,5 %)

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

- 5 Leptosphaeria nodorum-Test (Weizen) / protektiv

Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- 10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

- 15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Leptosphaeria nodorum besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

- 20 Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % aufgestellt.

- 25 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigt der in dem Beispiel (3) aufgeführte erfindungsgemäße Stoff bei einer Aufwandmenge von 250g/ha einen Wirkungsgrad von 90% oder mehr.

Beispiel B

Puccinia-Test (Weizen) / kurativ

- 5 Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das
10 Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf kurative Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit einer Konidien-suspension von Puccinia recondita besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchte in einer Inkubationskabine. Anschließend werden die
15 Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht.

Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Rostpusteln zu begünstigen.

20 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigt der in dem Beispiel (3) aufgeführte erfindungsgemäße Stoff bei einer Aufwandmenge von 250g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

Beispiel C

Fusarium nivale (var. nivale)-Test (Weizen) / protektiv

5

Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid

Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Fusarium nivale (var. nivale) besprüht.

20 Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus unter lichtdurchlässigen Inkubationshauben bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 100 % aufgestellt.

4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

25

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1) und (2) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 250 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

Beispiel D

Plasmopara-Test (Rebe) / protektiv

5

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbe-
lages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Plasmopara viticola* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag in einer Inkubationskabine bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit. Anschließend werden die Pflanzen 5 Tage im Gewächshaus bei ca. 21°C und ca. 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Die Pflanzen werden dann angefeuchtet und 1 Tag in eine Inkubationskabine gestellt.

20

6 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

25

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7), (9), (10), (11), (13), (14), (15), (17), (19), (20), (34), (48), (50), (51), (53) und (59) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

Beispiel E

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

5

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Sphaerotheca fuliginea* inokuliert. Die Pflanzen werden dann bei ca. 23°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 70 % im Gewächshaus aufgestellt.

20 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (2), (3) und (4) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

Beispiel F

Venturia-Test (Apfel) / protektiv

5

Lösungsmittel: 47 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 3 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers *Venturia inaequalis* inokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

20 Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

12 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

25

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (2), (3), (4), (5), (7), (10), (11), (12), (13), (17), (20), (21), (22), (23), (24), (31), (36), (40), (48) und (59) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 10 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

30

Beispiel G

Pyricularia-Test (Reis) / protektiv

5

Lösungsmittel: 2,5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 0,06 Gewichtsteile Alkylarylpolglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.

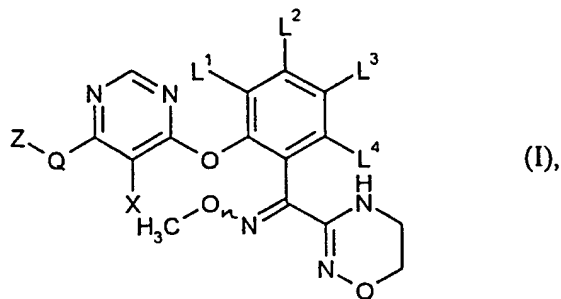
15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit besprüht man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wäßrigen Sporensuspension von *Pyricularia oryzae* inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100 % relativer Luftfeuchtigkeit und 25°C aufgestellt.

20 4 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, daß kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen (1), (3), (4) und (7) aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)



in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heterocyclyl oder Heterocyclalkyl steht,

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Halogen steht,

L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl stehen.

2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen oder Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

für gegebenenfalls durch Halogen, Dialkylamino oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Heterocyclyl oder Heterocyclylalkyl mit jeweils 3 bis 7 Ringgliedern und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil;

5

oder für jeweils gegebenenfalls im Arylteil einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl oder Arylalkyl mit jeweils 6 bis 10 Kohlenstoffatomen im Arylteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, wobei die möglichen Substituenten aus der nach-

10

stehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkylaminoalkyl, Dialkylaminoalkyl, Alkylthio, Alkyl-

15

sulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

20

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

25

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

30

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino,

Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinyldarb-

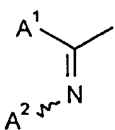
onyl, mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten;

Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

5

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkyl mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen;

10

oder eine Gruppierung  , worin

15

A¹ für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

A² für Hydroxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl, Benzyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten steht,

20

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Fluor, Chlor oder Brom steht und

25

L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, jeweils gegebenenfalls durch 1 bis 5 Halogenatome substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen.

30

3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

5 Z für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl;

 für gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Dimethylamino, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Thienyl, Pyridyl, Furyl, Thienylmethyl, Pyridylmethyl oder Furylmethyl;

10 oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, wobei die möglichen Substituenten aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

15 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Amino, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl,

 Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxymethyl,

20 Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy,

 Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl,

25 Methylaminomethyl, Dimethylaminomethyl,

 Vinyl, Allyl, 2-Methylallyl, Propen-1-yl, Crotonyl, Propargyl, Vinyl-oxy, Allyloxy, 2-Methylallyloxy, Propen-1-yloxy, Crotonyloxy, Propargyloxy;

30 Trifluormethyl, Trifluorethyl,

Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Pentafluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,

5

Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino,

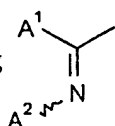
10

Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Dimethylaminocarbonyl, Diethylaminocarbonyl, Acryloyl, Propioloyl,

Cyclopentyl, Cyclohexyl,

15

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Propandiyl, Ethylenoxy, Methylendioxy, Ethylendioxy

oder eine Gruppierung , wobei

20

A¹ für Wasserstoff oder Methyl steht und

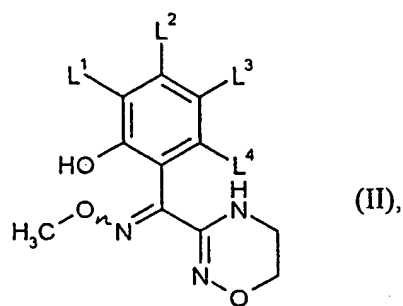
A² für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Amino, Methylamino, Methyl, Phenyl oder Benzyl steht,

25

Q für Sauerstoff oder Schwefel steht,

X für Fluor oder Chlor, insbesondere für Fluor steht und

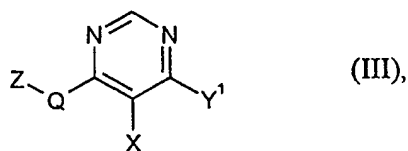
- L¹, L², L³ und L⁴ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, 5 Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl stehen.
- 10 4. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) nach Anspruch 1.
- 15 5. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
6. Verwendung von Verbindungen bzw. Mittel der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 4 zur Bekämpfung von Schädlingen.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (I) nach den Ansprüchen 1 bis 3 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man
- a) 3-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxyiminomethyl-oxadiazine der Formel (II),



in welcher

5 L^1 , L^2 , L^3 und L^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem substituierten Halogenpyrimidin der allgemeinen Formel (III),



10

in welcher

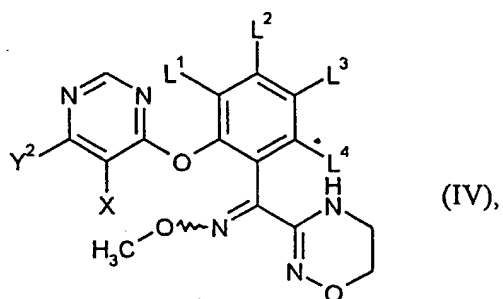
Z, Q und X die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

15 Y^1 für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt, oder

20

b) Phenoxyypyrimidine der allgemeinen Formel (IV)



in welcher

5 X, L¹, L², L³ und L⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Y² für Halogen steht,

mit einer Ringverbindung der allgemeinen Formel (V),

10



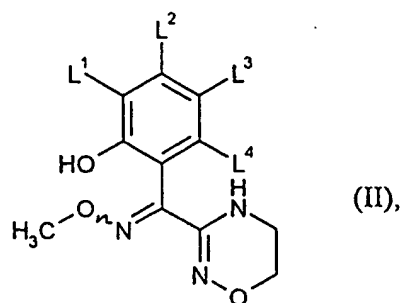
in welcher

15 Z und Q die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, umgesetzt.

20

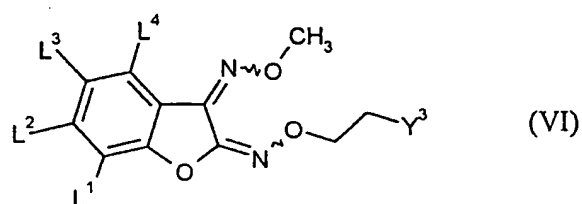
9. Verbindungen der Formel (II)



in welcher

5 L^1 , L^2 , L^3 und L^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

10. Verbindungen der Formel (VI)



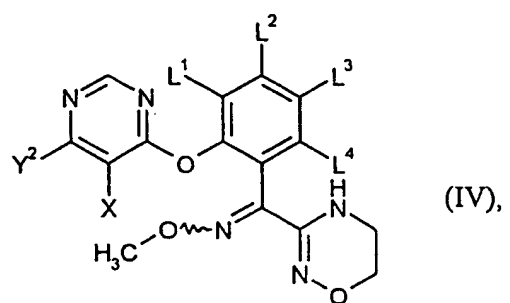
10

in welcher

L^1 , L^2 , L^3 und L^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

15 Y^3 für Halogen, Alkylsulfonyl oder Arylsulfonyl steht.

11. Verbindungen der Formel (IV)



in welcher

5 X, L¹, L², L³ und L⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

Y² für Halogen steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04821

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D411/12 C07D411/14 C07D273/04 C07D307/82 A01N43/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 25406 A (BAYER AG) 22 August 1996 cited in the application see claims 1-12	1-8
Y	WO 95 04728 A (BAYER AG) 16 February 1995 see claims 1-9	1-8
Y	EP 0 104 940 A (UNIROYAL, INC.) 4 April 1984 see claims 1-8	1-8
Y	WO 94 22844 A (ZENECA LTD.) 13 October 1994 see claims 1-10	1-8
P, Y	EP 0 846 691 A (BAYER AG) 10 June 1998 see claims 1-6	9, 10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 November 1998

Date of mailing of the international search report

02/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Herz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04821

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	WO 97 46542 A (BAYER AG) 11 December 1997 see claims 1-30 -----	9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04821

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9625406	A	22-08-1996	DE 19510297 A	22-08-1996
			AU 4539396 A	04-09-1996
			BR 9606955 A	28-10-1997
			CA 2212683 A	22-08-1996
			CN 1181076 A	06-05-1998
			CZ 9702533 A	12-11-1996
			EP 0809637 A	03-12-1997
			HU 9702456 A	30-03-1998
			PL 321757 A	22-12-1997
			SK 107597 A	04-02-1998
WO 9504728	A	16-02-1995	DE 4408005 A	16-02-1995
			AT 172968 T	15-11-1998
			AU 682205 B	25-09-1997
			AU 7497294 A	28-02-1995
			BR 9407239 A	24-09-1996
			CN 1132507 A	02-10-1996
			CZ 9600370 A	15-05-1995
			EP 0712396 A	22-05-1996
			HU 74937 A	28-03-1997
			JP 10507998 T	04-08-1998
			NO 960514 A	08-02-1996
			NZ 271366 A	28-10-1996
			PL 312965 A	27-05-1996
			SK 16696 A	05-06-1996
			US 5679676 A	21-10-1997
			ZA 9405991 A	13-03-1995
			ZW 8594 A	12-10-1994
EP 104940	A	04-04-1984	AU 544881 B	20-06-1985
			AU 1961883 A	05-04-1984
			BR 8305330 A	08-05-1984
			CA 1273921 A	11-09-1990
			DD 215781 A	21-11-1984
			GB 2127817 A,B	18-04-1984
			GR 78990 A	02-10-1984
			JP 59080670 A	10-05-1984
			US 4569690 A	11-02-1986
			US 4675044 A	23-06-1987
WO 9422844	A	13-10-1994	AU 6213894 A	24-10-1994
			EP 0693061 A	24-01-1996
			JP 8508286 T	03-09-1996
			US 5668160 A	16-09-1997
EP 846691	A	10-06-1998	DE 19706396 A	10-06-1998
			CN 1184811 A	17-06-1998
			HU 9702368 A	28-09-1998
			JP 10175966 A	30-06-1998
WO 9746542	A	11-12-1997	DE 19706399 A	04-12-1997
			AU 2956897 A	05-01-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04821

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D411/12 C07D411/14 C07D273/04 C07D307/82 A01N43/86

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 25406 A (BAYER AG) 22. August 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-12 ---	1-8
Y	WO 95 04728 A (BAYER AG) 16. Februar 1995 siehe Ansprüche 1-9 ---	1-8
Y	EP 0 104 940 A (UNIROYAL, INC.) 4. April 1984 siehe Ansprüche 1-8 ---	1-8
Y	WO 94 22844 A (ZENECA LTD.) 13. Oktober 1994 siehe Ansprüche 1-10 ---	1-8
P, Y	EP 0 846 691 A (BAYER AG) 10. Juni 1998 siehe Ansprüche 1-6 ---	9, 10
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. November 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Herz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04821

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,Y	WO 97 46542 A (BAYER AG) 11. Dezember 1997 siehe Ansprüche 1-30 -----	9,10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04821

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9625406 A	22-08-1996	DE 19510297 A	22-08-1996
		AU 4539396 A	04-09-1996
		BR 9606955 A	28-10-1997
		CA 2212683 A	22-08-1996
		CN 1181076 A	06-05-1998
		CZ 9702533 A	12-11-1996
		EP 0809637 A	03-12-1997
		HU 9702456 A	30-03-1998
		PL 321757 A	22-12-1997
		SK 107597 A	04-02-1998
WO 9504728 A	16-02-1995	DE 4408005 A	16-02-1995
		AT 172968 T	15-11-1998
		AU 682205 B	25-09-1997
		AU 7497294 A	28-02-1995
		BR 9407239 A	24-09-1996
		CN 1132507 A	02-10-1996
		CZ 9600370 A	15-05-1995
		EP 0712396 A	22-05-1996
		HU 74937 A	28-03-1997
		JP 10507998 T	04-08-1998
		NO 960514 A	08-02-1996
		NZ 271366 A	28-10-1996
		PL 312965 A	27-05-1996
		SK 16696 A	05-06-1996
		US 5679676 A	21-10-1997
		ZA 9405991 A	13-03-1995
		ZW 8594 A	12-10-1994
EP 104940 A	04-04-1984	AU 544881 B	20-06-1985
		AU 1961883 A	05-04-1984
		BR 8305330 A	08-05-1984
		CA 1273921 A	11-09-1990
		DD 215781 A	21-11-1984
		GB 2127817 A, B	18-04-1984
		GR 78990 A	02-10-1984
		JP 59080670 A	10-05-1984
		US 4569690 A	11-02-1986
		US 4675044 A	23-06-1987
WO 9422844 A	13-10-1994	AU 6213894 A	24-10-1994
		EP 0693061 A	24-01-1996
		JP 8508286 T	03-09-1996
		US 5668160 A	16-09-1997
EP 846691 A	10-06-1998	DE 19706396 A	10-06-1998
		CN 1184811 A	17-06-1998
		HU 9702368 A	28-09-1998
		JP 10175966 A	30-06-1998
WO 9746542 A	11-12-1997	DE 19706399 A	04-12-1997
		AU 2956897 A	05-01-1997